

⑩公開特許公報(A)

昭54—137064

⑤Int. Cl. ²	識別記号	⑥日本分類	⑦内整理番号	⑧公開 昭和54年(1979)10月24日
C 08 J 9/26	1 0 2	25(5) H 22	7365—4 F	
C 08 F 6/00		26(1) B 3		発明の数 1
C 08 F 289/00 //		26(3) E 171	6911—4 J	審査請求 未請求
(C 08 F 289/00		26(3) A 5		
C 08 F 220/44)				

(全 5 頁)

⑩多孔質膜状物の製造方法

—411号

⑪特 願 昭53—45571
 ⑫出 願 昭53(1978)4月17日
 ⑬發明者 篠田勝郎
 吹田市山田南29番5—504号
 同 桔梗谷正
 大阪市淀川区田川2丁目3番6

⑭發明者 稲垣博
 長岡京市金ヶ原金原寺1番1号
 同 宮本武明
 長岡京市下海印寺西条26番
 ⑮出願人 積水化学工業株式会社
 大阪市北区西天満二丁目4番4
 号

明細書

発明の名称

多孔質膜状物の製造方法

特許請求の範囲

1. ケラチンを成分として含有する物質に還元剤を施したことにより、アクリロニトリルをグラフト重合させるかもしくはアクリロニトリルとこれと共に重合しうるビニル単量体をグラフト重合させたものから膜状物を製し、該膜状物における前記のグラフト重合に固有していないケラチンの還元物を溶出させることにより該膜状物に多孔を生じさせることを特徴とする、多孔質膜状物の製造方法

2. ケラチンを成分として含有する物質に還元剤を施すことによりケラチンのジスルフィド結合を開裂させてテオール基を生じさせることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の多孔質膜状物の製造方法

3. ケラチンを成分として含有する物質が革毛であることを特徴とする、特許請求の範囲第1項

又は第3項記載の多孔質膜状物の製造方法

4. ケラチンを成分として含有する物質が羽毛であることを特徴とする、特許請求の範囲第1項又は第2項記載の多孔質膜状物の製造方法
5. ケラチンのテオール基を変性することを特徴とする、特許請求の範囲第1項から第4項のいずれか記載の多孔質膜状物の製造方法
6. グラフト重合開始剤を使用してグラフト重合を行なわせることを特徴とする特許請求の範囲第1項から第5項のいずれか記載の多孔質膜状物の製造方法
7. 膜状物を乾燥成形により製することを特徴とする、特許請求の範囲第1項から第6項のいずれか記載の多孔質膜状物の製造方法
8. 膜状物における前記グラフト重合に固有しないケラチンの還元物であつてテオール基が変性されているものを溶出させることを特徴とする、特許請求の範囲第1項から第7項のいずれか記載の多孔質膜状物の製造方法
9. 膜状物におけるグラフト重合に固有しないケ

ラテンの量元物を液により低分子物質に変えて溶出させることを特徴とする、特許請求の範囲第1項から第8項のいずれか記載の多孔質膜状物の製造方法

発明の詳細を説明

本発明は多孔質膜状物の製造方法に関するものである。本発明における多孔質膜状物とは片面から他面に連通する微細な孔が存している膜状物であり、かかる膜状物は孔径に応じて、例えば紫外線遮蔽膜、透通膜、不透通等として使用するに適したものである。

従来から多孔質膜状物を製造する様々な方法が提案されている。例えば熱可塑性樹脂中に無機塩を混合しておき、該状物を成形した後で該無機塩を溶解しうる液体中に該膜状物を浸漬して溶出し多孔を生じさせる方法、熱可塑性樹脂とこれに対し溶解性がある液体及び溶解性がない液体を混ぜ、この樹脂溶液を基板上に流延成形する等して該状物を製し、この樹脂の軟化温度以下で乾燥する方法等が存する。

元始源を施したものに、アクリロニトリルをグラフト重合させるかもしくはアクリロニトリルとこれと共に重合しうるビニル単量体をグラフト重合させたものから該状物を製し、該膜状物にかける前記のグラフト重合に關与していないケラチンの量元物を溶出させることにより該膜状物に多孔を生じさせることを特徴とする、多孔質膜状物の製造方法に存する。

次に本発明多孔質膜状物の製造方法について更に詳細に説明する。

本発明におけるケラチンは、構造蛋白質の一様であり、羊毛、毛髪、羽毛、角、つめ、ひづめ等の組織中に多量に存在する。ケラチン含有物質は、真性ケラチンを構造蛋白質として含有する物質であればよく、例えば、羊毛、毛髪、羽毛、角、つめ、ひづめ等はこれに該当する代表的なものである。

しかしケラチンはシスチン基、過塩素酸、水素結合等によりペプチド鍵が架橋されているため、通常の溶剤に対して不溶もしくは難溶であ

しかしながらかかる方法によつては、無機塩の中でも微粒子のものしか溶出させることができないものあり、500 μ 程度よりも小さい孔の孔しか生じさせることができないものである。該膜状物の用途が限られてしまう欠点があつた。又例えば酵母細胞壁系フィルムにおいては、これを有機溶媒で膨潤させ、次いで酵母細胞壁の一部を加水分解させることにより多孔質膜状物を製造する方法が存する。しかしながらこの方法によつては、酵母細胞壁の一部が分解されてしまうため孔径が0.5乃至5 μ 程度迄大きくなり、又該状物は機械的強度が弱いものしか得られないという欠点が存していた。

本発明はかかる欠点を解消することを目的としてなされたものであり、該状物は機械的強度がすぐれており、又孔径を調節することが比較的容易である多孔質膜状物の製造方法を提供することを目的とする。

本発明の要旨は、ケラチンを成分として含有する物質（以下「ケラチン含有物質」という）に選

り、通常の蛋白質分解酵素によつても充分に分解されない。そこで本発明においては、ケラチン成分含有物質に量元処理を施して一定の液体に對し溶解しうるものとするのである。量元物とするのは、ケラチンの基本構造を損なうことなしに可溶化するにはケラチンのジスルフィド結合を開裂させテオール基となすことが必要であることによる。

量元処理を施す場合の量元剤としては、例えばチオグリコール酸、メルカブトエタノール等のテオール系酵素導体、トリプチルフォスファイン、トリフェニルフォスファイン等の族含有化合物、亜硫酸水素ナトリウム、水硫化ナトリウム等が使用される。又量元は、例えば水、アルコール類、アミド類等の量元に對して安定であり、ケラチン含有物質に對し親和性を有する液体整體中で行なうのが好適である。

量元の種度の確認は、例えばテオール基の反応性を利用してビニルピリジンをつけ、その吸光度を測定するとか、ガーグログラフ法により行

ないうる。

この還元処理により羽毛等のようにケラチン含有物質の架橋の程度が比較的低いものは、水に対する溶解性を示すから、還元処理を施したものをお溶解する液体として水を使用することができる。しかし羊毛、毛髪、角、つめ、ひづめ等はジスルフィド結合が開裂しても水素結合、塩基結合等の二次結合のため水に対する溶解性が充分でないことがある。このような場合は、還元処理を施したものをお溶解する液体として例えば尿素、テオ尿素等の蛋白質変成剤、メタノール、エタノール、プロパンノール等のアルコール類、苛性ソーダ、アンモニア等のアルカリ、塩化亜鉛、ヨウ化ナトリウム等の無機塩を溶解助剤とし、この水溶液を使用するのが好適である。ケラチンのジスルフィド結合が開裂して生じたオール基は酸化により分子間でジスルフィド結合を再生しやすいので、これを安定化するために変性処理を施しておくのが好ましい。

テオール基の安定化のための変性処理は、テオ

ール基の反応性を利用して行なう。例えばテオール基のビニル化合物との水酸付加反応、ハロゲン化合物との水酸置換反応、エポキシ化合物との置換反応、重碳酸化合物との置換反応、テオール基の酸化等によりなしうる。

ケラチン含有物質に還元処理を施して得られる還元物には、異質物や不溶性成分を含んでいることがあるので、精過や遠心分離によつてこれらを除去しておくのが好ましい。

本発明においては、ケラチン含有物質に還元処理を施したものに、アクリロニトリルをグラフト重合させるかもしくはアクリロニトリルとこれと共に重合しうるビニル単量体をグラフト重合させる。

アクリロニトリルと共に重合しうる単量体としては、例えばイソブテン、1-ヘキセン等のオレフイン類、塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン化オレフイン類、ブタジエン、イソブレン等のジエン類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、酢酸ビニル等

のエステル類、ステレン、α-メチルステレン等の芳香族類、メタクリロニトリル、シアン化ビニリデン等のニトロニトリル類が存在する。ビニル単量体が占める割合は40重量%以下が好適であり、最適には30重量%以下である。

媒媒としては尿素、塩化亜鉛、ロダン塩等を溶解助剤として添加した水溶液が好適であり、アクリロニトリル、前記ビニル単量体、及びこれらをグラフト重合させた生成物のいずれをも溶解することができるようにするために、尿素、塩化亜鉛、ロダン塩等の濃度を40重量%以上とするのが好適であり、最適には65乃至60重量%である。前記媒媒に対する、アクリロニトリル、これと共に重合しうるビニル単量体の総量は1万乃至20重量%が好適であり、最適には2乃至10重量%である。又前記媒媒に対するケラチン含有物質の還元物の量は0.5乃至1.0重量%が好適であり、最適には1万乃至7重量%である。

グラフト重合開始剤としては、例えば過酸化

過塩素酸塩、過酸化水素、過酢酸等を使用することができ、又これらを重亜硫酸塩、重碳酸塩、ジエチルスルファイト、トルエンスルファン酸等と併用することもできる。そしてこれらの重合開始剤の使用量は、アクリロニトリル、これと共に重合しうるビニル単量体の総量に対して0.3乃至5重量%が好適である。

ケラチン含有物質の還元物、アクリロニトリル、これと共に重合しうるビニル単量体を含有する塩化亜鉛水溶液と重合開始剤を含有する塩化亜鉛水溶液を混合し、グラフト重合反応を行なわせる。反応温度は60°C以下が好適であり、最適には0乃至50°Cであり、反応時間は30分乃至5時間が適当である。

このようにしてケラチン含有物質の還元物にアクリロニトリルがグラフト重合されたものか、あるいはアクリロニトリル及び前記ビニル単量体がグラフト重合された、グラフト重合物が得られる。

このグラフト重合物は粘稠を適度であるので、

該グラフト重合物の膜状物を製するには、例えばこの溶液を細長いスリットから水を主成分とする凝固浴中に押出してもよく、又若板上に流延成形しこれを水を主成分とする凝固浴に浸漬することができる。このようにして膜状物を製する場合は、溶解助剤として使用されていた尿素、塩化亜鉛、ロダン酸等を凝固浴中に溶出させることができる。

又粘膜を溶解になつているグラフト重合物を凝固浴又は貴溶液中に懸拌下に落下し、グラフト重合物を沈殿させ、次いでこれを水洗することにより精製することができる。そして精製されたグラフト重合物をジメチルホルムアミドやヘキサフルオロイソプロパンノールのような溶剤に溶かし、流延成形することにより膜状物を得ることができる。

本発明においては、前記膜状物におけるグラフト重合に固与していないケラチンの還元物を溶出することにより膜状物に多孔を生じさせるものである。この場合グラフト重合に固与し

ていないケラチンの還元物だけを溶出させ、グラフト重合されている成分を溶出させない条件を選択することが望ましい。このケラチンの還元物のテオール基は変性されたまゝであつてもよい。そして溶出には、例えば酸を用いてグラフト重合に固与していないケラチンの還元物を加水分解してアミノ酸のような低分子物質に変えて溶出させる方法をとりうる。ケラチンの還元物をアミノ酸のような低分子物質にかえて溶出させると、膜状物は孔径の小さな多孔を生ずるものとなる。

膜としては無機酸が好適であり、例えば1乃至6mol/Lの塩酸中に直温で1乃至2日間浸漬するのが最適であるが、温度を上昇させて処理時間を短縮してもよいし、より高濃度の塩酸を使用することもできる。

膜状物に生ずる多孔の孔径は、膜状物におけるケラチンの還元物の含有量、グラフト重合に固与するアクリロニトリル又はビニル単量体の量及びグラフト重合率、グラフト重合に固与しな

いケラチンの還元物を酸により加水分解して低分子物質に変える場合の加水分解の程度等を調節することにより調節することができる。

本発明においてはケラチンを成分として含有する物質として、羊毛、羽毛等の安価で多量に入手しやすいものを使用することができます。比較的簡単な工程で紫外外透過膜、透通膜、半透膜等として使用するに適した孔径の多孔質膜状物を製造することができ、しかも製造に際し、孔径の調節も容易である。又該多孔質膜状物は機械的強度がすぐれており、使用時の破損を生じ難いものが得られる等の利点が存する。

以下に本発明の実施例を示す。

実施例 1

脱脂処理及び洗浄を行なつた羊毛繊維20gを2モル/Lの尿素水溶液1000cc中に浸漬し、直素空気流下に還元剤として10ccのメルカプトエタノールを加えた後、苛性ソーダでPH値を10.5に調節し、直素空気流下において35℃で還元反応を行なわせた。約24時間経過して

還元処理を行なつたところ、約90重量%の羊毛繊維が可溶化した。不溶性成分を中温により除去した後の溶液に塩酸を添加しPH値を5.0に調節すると粉末状をいしはフロック状の沈殿が生成した。この沈殿を中温した後、水により洗浄し、次いで真空乾燥して、ケラチン含有物質の還元物を得た。この還元処理後のケラチン含有物質5.9をプロパンノール100ccとPBSの混合液400ccの混合液中に浸漬し、ヨード酢酸8gを加えた後直素気流中で直温で45時間反応を行なわせた。

このようにして還元処理後のケラチン含有物質のテオール基が変性によりカルボキシメチル化されたものが得られた。

次いでこれを分別し、水及びアルコールで洗浄し乾燥した。

かくして変性によりカルボキシメチル化された還元処理後のケラチン含有物質3.9を60重量%の塩化亜鉛水溶液100ccに加えて溶解させた後、アクリロニトリル7.9と重合触媒として

1.0重量%の濃度の過硫酸アンモニウムを含む
6.0重量%の塩化亜鉛水溶液0.6ccと、1.0重量%
の濃度の重硫酸ソーダを含有する6.0重量%
の塩化亜鉛水溶液を0.8cc加え、室温で1時間
グラフト重合させることにより黄褐色で透明
の粘稠液が得られた。これをデフロン板上に流
延し、-0°Cの水中に浸漬して凝固させた膜状物
を冷水中で長時間水洗した後、室温で真空乾燥
した。膜状物のアクリロニトリルのグラフト
重合率はアクリロニトリルの使用量の100%
であつた。この膜状物を次いで6規定の塩酸中
に4.8時間浸漬することによりカルボキシメチ
ル化された還元処理後のケラチン含有物質であ
つてグラフト重合に与つていない成分を加水分
解し溶出させたところ、600乃至1000Å
の範囲の孔径の片面から他面に透過する孔を有
する多孔質膜が得られた。
透水量は35.7ml/(cm²・hr)であり、引張強度は
40.2kg/cm²であつた。

実施例3~4

実施例1において変性によりオール基がカル
ボキシメチル化されたケラチン含有物質の還元
物(成分A)といふ)、及びアクリロニトリル
(成分B)といふ)の使用量を下記の通りにした
以外は実施例1と全く同様にして多孔質膜状物
を得た。この場合のアクリロニトリルの使用量
に対するグラフト重合率は100%であつた。
各実施例における成分A、Bの量、得られた多
孔質膜状物の孔径、透水量、引張強度の値を第
1表に示す。

第1表

	実施例2	実施例3	実施例4
成分Aの量(%)	20	10	0.5
成分Bの量(%)	80	90	95
孔 径 (Å)	400~600	200~800	100~200
透水量(ml/cm ² ·hr)	32.4	29.0	25.7
引張強度(kg/cm ²)	48.6	52.6	68.3

実施例5

実施例1においてオール基が変性によりカル
ボキシメチル化されたケラチン含有物質の還元
物を3.0%、アクリロニトリルを6.5%、アクリ
ル酸メチルを0.5%に変えた以外は実施例1
を全く同様にして多孔質膜状物を得た。
この場合のアクリロニトリル、アクリル酸メチ
ルの使用量に対するグラフト重合率は100%
であつた。
得られた多孔質膜状物の孔径は600~700Å
であり、透水量は32.1ml/(cm²·hr)であり、
又引張強度は39.7kg/cm²であつた。

特許出願人

横水化学工業株式会社
代表者 織田 雄三